

УДК 546.287

НОВЕЙШИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

Э. Я. Лукевиц

Обобщены новейшие (1964—1974 гг.) литературные данные по реакции гидросилилирования. Рассмотрены результаты исследования закономерностей протекания гидросилилирования, возможности использования новых катализаторов, новые области применения, а также наиболее распространенные побочные реакции.

Библиография — 428 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	507
II. Новые катализаторы	507
III. Закономерности гидросилилирования	511
IV. Новые области применения гидросилилирования	515
V. Аномальные и побочные реакции	517

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы реакция гидросилилирования стала самым популярным методом получения разнообразных карбофункциональных кремнийорганических мономеров. Так, если за первые десять лет после ее открытия (в 1947 г.) реакции гидросилилирования было посвящено около 150 публикаций с 500 примерами проведения реакции, то в последние десять лет после опубликования первой монографии по гидросилилированию¹ (1964 г.) число публикаций превысило уже 1500. В них описано около десяти тысяч случаев применения реакции гидросилилирования не только для получения мономеров, но и для создания нового типа кремнийорганических полимеров (реакция полиприсоединения).

Попытки систематизации этого огромного экспериментального материала по гидросилилированию непредельных соединений (до 1967 г.) и по использованию реакции гидросилилирования для получения карбофункциональных органосиланов (до 1971 г.) были предприняты в двух больших обзорах^{2,3}. Отдельные вопросы гидросилилирования рассматривались в ряде других обзоров⁴⁻²¹.

В настоящем обзоре обобщены результаты исследования закономерностей гидросилилирования, систематизированы данные по изысканию новых катализаторов и рассмотрены новые возможности применения реакции гидросилилирования по работам, опубликованным до 1975 г.

II. НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Наиболее часто применяемым катализатором гидросилилирования двойной С=C- и тройной С≡С-связи является платинохлористоводородная кислота. Обычно пользуются ее раствором в изопропиловом спирте. Однако в ряде случаев для избежания побочных процессов²²⁻³², уменьшения индукционного периода³³, а также для увеличения выхода изомера с концевой силильной группой^{13, 34} применялся раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

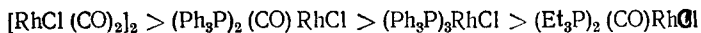
в тетрагидрофуране. В некоторых случаях катализатор готовили в метаноле³⁵, этаноле³⁶⁻³⁹, бутаноле⁴⁰⁻⁴⁶, 2-метилпропаноле-2^{47, 48}, октаноле⁴⁹⁻⁶⁰, смеси пропанола-2 с бензолом⁶¹, циклогексаноне⁶², диметилловом эфире этиленгликоля⁶³⁻⁶⁷ или диэтиленгликоля^{68, 69}, этилацетате⁷⁰, метилбензоате^{71, 72} и диметилфталате⁷³⁻⁷⁷. Активный катализатор был получен при обработке $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ метилдихлорсиланом при 20° в течение 12 часов^{78, 79}. Использовалась и платинохлористоводородная кислота с буферным раствором сильной кислоты в воде^{80, 81}.

Поскольку платинохлористоводородная кислота может образовать комплекс с исходным этиленовым или ацетиленовым соединением, в качестве катализаторов гидросилилирования были предложены комплексы производных платины с различными непредельными соединениями: этиленом⁸²⁻⁸⁴, циклогексеном^{82, 85, 92-97}, стиролом и его производными⁹⁸⁻¹⁰³, винилсилоксанами^{88, 104-114}, винилпиридином^{115, 116}, этиленом и пиридином¹¹⁷⁻¹¹⁹, этиленом и фосфинами^{120, 121}, алкилацетиленами^{21, 122, 123}, а также комплексы с циклопропаном¹²⁴⁻¹²⁸, кетонами^{62, 129-131}, нитрилами¹³²⁻¹³⁴, фосфинами^{132, 135-142}, фосфинами на полимерных носителях^{143, 144}, диалкилсульфидами¹⁴⁵⁻¹⁴⁸ и сульфоксидами¹⁴⁹.

Описано также применение комплексов двух- и четырехвалентной платины с пиридином^{132, 150, 151}. Иногда амины (бутиламин¹⁵², трибутиламин¹⁵³, триэтилендиамин^{154, 155}) добавлялись к платинохлористоводородной кислоте для повышения выхода продукта реакции, однако в других случаях добавки аминов ингибировали гидросилилирование^{21, 22, 33, 156, 157}. Добавление небольшого количества аминов может сильно изменить направление гидросилилирования (в сторону образования β -изомера в случае стирола¹³²). Применялись также двухцентровые комплексы Me_3PtI ¹⁵⁸ с пиридином^{159, 160} и гексаметилдиплатина¹⁵³.

В последнее время начали широко использовать комплексы платины на неорганических¹⁴⁴ и органических^{143, 161-164} полимерных носителях. В качестве катализаторов гидросилилирования предложены также полимерные хелаты платины с *бис*(8-оксихинолил-5)метаном¹⁶⁵. Раствор хлоросмиевой кислоты в этаноле катализирует присоединение метилдихлорсилана к винилсиланам, подобно платинохлористоводородной кислоте^{166, 167}. Хорошими катализаторами гидросилилирования алкенов и полиенов оказались комплексы палладия, например, $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ ^{140, 168-176}, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ ^{144, 168, 177}, $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ ¹⁷⁷⁻¹⁸⁰, $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \cdot (n\text{-хинон})\text{Pd}$ ¹⁴⁰, $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \cdot \text{малеиновый ангидрид} \cdot \text{Pd}$ ^{140, 181}, комплексы палладия с диорганилфосфиноалкилполисилоксанами^{144, 182}. Комплексы Pd(II) с ментилдифенилфосфином и неоментилдифенилфосфином применялись для асимметричного гидросилилирования стирола и циклических сопряженных диенов¹⁷⁸.

Разнообразные комплексы одновалентного родия во многих случаях не уступают по каталитической активности соединениям платины. Были предложены комплексы трифенилфосфина $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ ^{31, 144, 183-196}, дифенилфосфина $(\text{Ph}_2\text{PH})_3\text{RhCl}$ ¹⁹⁷, триорганилфосфинкарбонильные — $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{RhCl}$ ^{187, 188}, $(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{CO})\text{RhH}$ ^{185, 196}, $(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{RhCl}$ ¹⁸⁷ и карбонильные комплексы $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ^{185, 187}, олефиновые комплексы $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ ^{86, 198}, *бис*-диметилглиоксиматный комплекс $[(\text{Ph}_3\text{P}) \cdot (\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)\text{Rh}]_2$ ¹⁹⁹⁻²⁰³ и некоторые другие²⁰⁴⁻²⁰⁶. Активность родиевых катализаторов в реакции трихлорсилана с гексеном уменьшается в ряду¹⁸⁷:



В реакции диметилфенилсилана с этиленом $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ в дихлорметане менее активен, чем $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в тетрагидрофуране⁸¹. Последний

также менее чувствителен к эффектам заместителей бензольного кольца диметиларсилсиланов. Показано, что $[(C_2H_5)_2RhCl]_2$ является более активным катализатором, чем $(Ph_3P)_3RhCl$ ¹⁹⁸. Его применение при гидросилилировании *цис*- и *транс*-гептен-2 трихлорсиланом (как и в случае H_2PtCl_6) приводит к *n*-гептилтрихлорсилану¹⁹⁸.

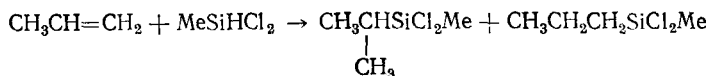
Комплексы родия с фосфинами успешно применялись и для гидросилилирования связей $C=O$ ^{195, 207–219} и $C=N$ ^{220–222}. В присутствии комплексов с хиральными лигандами проведено асимметричное гидросилилирование карбонильных соединений^{142, 208–210, 213, 215, 218, 219, 223}.

В последнее время приготовлены родиевые комплексы на полимерных носителях^{143, 144, 224–228}. Обнаружено, что эти комплексы хорошо катализируют присоединение триалкил- и триалкоксисиланов к алкенам и триалкоксисиланов к виниловым эфирам, а слабо — присоединение трихлорсилана к алкенам. Напротив, подобные комплексы платины реакции с трихлорсиланом катализируют лучше, чем реакции триэтилсилана¹⁴³.

Для гидросилилирования применялись также комплексы рутения^{196, 229, 230}; комплексы иридия типа $(Ph_3P)_2(CO)IrCl$ оказались неактивными¹⁸⁸.

Новые возможности в реакции гидросилилирования открывает применение комплексов никеля^{132, 169, 170, 231–243}. Так, если реакция трихлорсилана со стиролом в присутствии H_2PtCl_6 приводит к образованию смеси α - и β -аддуктов с преобладанием β -изомера (35 : 65), то при использовании в качестве катализатора $(Ph_3P)_2NiCl_2$ основным продуктом является α -изомер (80 : 20)²³¹, а применение $\pi-C_5H_5(CO)Ni$ ²⁴⁰ и $Ni(CO)_4 + Ph_3P$ (1 : 2)¹³² дает исключительно α -изомер. Выход продуктов гидросилилирования, который обычно с фосфоникелевым катализатором не превышает 20%, можно повысить до 75%, если в качестве сокатализатора применять $CuCl$. При этом в смеси содержатся до 95% α -изомера²¹³.

Акрилонитрил, металакрилат, винилацетат, циклогексадиен-1,4 и изопрен дают только нормальные продукты присоединения даже в присутствии дихлор[1,1-бис(диметилфосфино)ферроцен]никеля (II), который в случае присоединения метилдихлорсилана к октену-1 вызвал сильное диспропорционирование силана (83% октилметилхлорсилана)²³⁴. Комплекс $NiCl_2$ с 1,2-бис(диметилфосфино)-*о*-карбораном $((Dmpc) \cdot NiCl_2)$, содержащий электроноакцепторный лиганд, способствует образованию α - и β -изомеров даже в реакциях с алкенами-1²³⁷. Так, например, при взаимодействии пропилена с трихлорсиланом при 120° в течение 20 часов в присутствии $(Dmpc) \cdot NiCl_2$ (10^{-3} моля на моль олефина) образовался с выходом 40% продукт присоединения, состоящий из метил(изопропил)-дихлорсилана и метил(*n*-пропил)дихлорсилана в соотношении 41 : 59²³⁷:



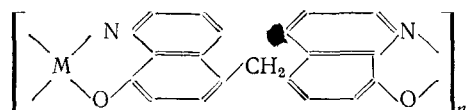
В случае пентена-2 и гексена-2 наряду с *n*-алкилпроизводными (20—50%) образуются и продукты присоединения гидросилана к двойной связи не изомеризовавшихся алкенов-2²³⁷.

Применив *транс*-[(+)-(R)-(PhCH₂)MePhP]₂NiCl₂, удалось осуществить асимметрическое гидросилилирование α -метилстирола метилдихлорсиланом, давшее 31% β -аддукта с 17,6%-ным энантиомерным избытком *R*-изомера²³⁸.

Системы Циглера типа $M(acac)_n - AlEt_3$ ($M=Ni, Co, Fe$) катализируют присоединение триалкил- и триалкоксисиланов к 1,3-диенам, спо-

собствуя образованию 1,4-аддуктов. Наиболее активными из них являются никелевые катализаторы^{239, 244}.

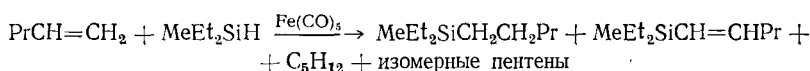
Каталитическая активность полимерных хелатов металлов VIII группы с бис(8-окси-5-хинолил)метаном



определяются природой металла М. Например, в реакции трихлорсилана с гексен-1 активным является хелат платины (2 часа, 100°, выход 70%). При М=Ni выход гексилтрихлорсилана составлял лишь 5%, а хелаты родия и палладия реакцию не катализируют. В реакции с триэтоксисиланом хелат родия (92%) оказался активнее хелата платины (85%), а хелаты палладия и никеля каталитической активности не проявили¹⁶⁵. Природой металла определяется и соотношение α- и β-изомеров в реакции трихлорсилана со стирилом: М=Rh—95% β, Pt—92% β, Pd—19% α¹⁶⁵. При реакции трихлорсилана с бутадиеном-1,3 в присутствии палладиевого хелата образуется 86% *цис*-1-трихлорсилилбутен-2, тогда как в случае платинового хелата образуется смесь четырех продуктов: *цис*-1-трихлорсилилбутен-2 (16%), *транс*-1-трихлорсилилбутен-2 (37%), 1-трихлорсилилбутен-3 (14%) и 1,4-бис(трихлорсилил)бутан (4%)¹⁶⁵.

Для гидросилилирования алкенов применяли $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^{31, 185, 193, 245–247}, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ^{248–250}, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoH}_3$ ²⁵¹ и другие комплексы кобальта^{245, 251, 252}. Октакарбонил дикобальта катализировал также α-присоединение диметилхлорсилана к акрилонитрилу¹⁸⁵.

Гидросилилирование α-алкенов^{253–256} и ацетиленов²⁵⁶ катализируется также $\text{Fe}(\text{CO})_5$. При этом исходный алкен реагирует в четырех направлениях: взаимодействует с гидросиланом с образованием как продукта присоединения, так и продукта дегидроконденсации, изомеризуется и гидрируется²⁵⁴:



В качестве катализаторов гидросилилирования использовались также декакарбонил димарганца²⁴⁵ и цикlopентадиенилтрикарбонил марганца^{257, 258}.

Хорошими катализаторами гидросилилирования акрилонитрила, способствующими образованию β-аддукта как с трихлорсиланом (70–78%), так и с метилдихлорсиланом (80%), являются соединения меди $[\text{Cu}_2\text{O}, \text{Cu}_2\text{Cl}_2, \text{Cu}(\text{acac})_2]$ в смеси с органическими цианидами²⁵⁹.

Присоединение гидросиланов к различным олефинам с высоким выходом инициируется γ-облучением^{260–267} вследствие отсутствия побочных процессов, неизбежных при термическом присоединении^{1, 268}.

Перекиси в последние годы редко применялись для инициирования гидросилилирования двойной связи $\text{C}=\text{C}$ ^{269–272}, хотя и был предложен новый катализатор — дициклогексилпероксикарбонат²⁷³. В то же время гидросилилирование связи $\text{N}=\text{N}$ впервые удалось осуществить именно в присутствии перекиси²⁷⁴.

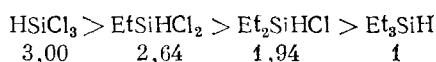
Было показано также, что применение перекисных катализаторов одновременно с действием УФ-излучения позволяет проводить гидросилилирование α-алкенов^{275–278} и циклогексена²⁷⁵ трихлорсиланом при низкой температуре (0–20°). Выходы продуктов присоединения достигают 80–95%. Достаточно хорошо с алкенами-1 реагирует и метилди-

хлорсилан, тогда как триэтилсилан, трифенилсилан, триэтоксисилан и 3Н-гептаметилтрисилоксан в этих же условиях (30—40°, 38 часов) в реакцию не вступают²⁷⁷. Применение *бис* (триметилсилил)ртути в качестве сенсibilизатора ускоряет реакцию присоединения трихлорсилана к октену-1 под действием УФ-излучения более чем в 2 раза по сравнению с иницированием перекисью *трет*-бутила²⁷⁵. Фотохимическое гидросилилирование 1,3-диенов триалкилсиланами протекает в положение-1,4 и катализируется гексакарбонилем хрома²⁷⁹.

III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

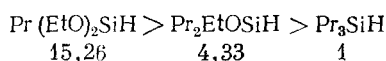
1. Реакционная способность гидросиланов

Кинетические исследования гидросилилирования гептена-1 в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показали, что скорость реакции уменьшается с увеличением электронной плотности на атоме водорода³¹:

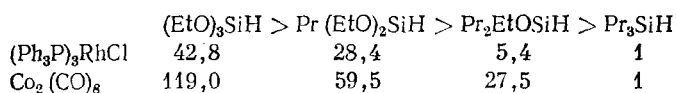


Однако изменения не аддитивны и не коррелируют с индуктивными константами Тафта σ^* и, следовательно, различия в реакционной способности в этом ряду гидросиланов не могут быть объяснены только одними индукционными эффектами заместителей.

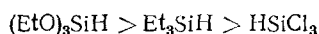
Скорость реакции гидросилилирования гексена-1 увеличивается при переходе от трипропилсилана к пропилдиэтоксисилану³¹:



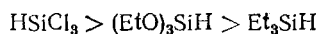
При проведении реакции в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ триэтоксисилан оказывается менее реакционноспособным, чем пропилдиэтоксисилан³¹; в присутствии же $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ или $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ триэтоксисилан является более активным¹⁹³:



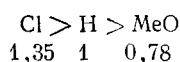
При применении родиевых комплексов на модифицированном силикагеле с фосфиновыми лигандами в реакциях с гексеном, гептеном и винилэтиловым эфиром триэтоксисилан тоже проявляет повышенную активность:



В реакции с деценом в присутствии аналогичного платинового катализатора наиболее активным является трихлорсилан¹⁴⁴:



Увеличение скорости реакции при уменьшении электронной плотности на связи Si—H наблюдается и в случае присоединения диметиларилсиланов $n\text{-XC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ к этилену. Скорость реакции в присутствии $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ возрастает при переходе от *пара*-метокси- к *пара*-хлорфенилдиметилсилану³¹:

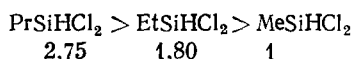


Следует отметить, что при гидросилилировании в присутствии комплексов платины, родия и рутения скорость реакции будет зависеть также от устойчивости комплекса катализатора с гидросилоном²⁸⁰, что может привести к рядам активности, не соответствующим ряду изменения активности, установленному в реакциях с участием H_2PtCl_6 . Так, например, выход продукта гидросилилирования гексена в присутствии $(Ph_3P)_3RhCl$ уменьшается при переходе от Ph_3SiH (100%) к Et_3SiH (60%) и $HSiCl_3$ (8%)¹⁸⁸. Уменьшение выхода продукта гидросилилирования с увеличением количества атомов хлора наблюдалось и в случае этилгидрохлорсиланов¹⁹⁸, что соответствует порядку увеличения устойчивости комплексов $(Ph_3P)_2RhH(SiCl_nR_{3-n})X$ ¹⁸⁸. Однако при проведении конкурирующего присоединения гидросиланы с большим количеством атомов хлора оказались активнее как в присутствии $(Ph_3P)_3RhCl$ ¹⁹³, так и в присутствии $[(C_2H_5)_2RhCl]_2$ ¹⁹⁸.

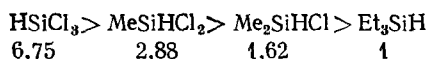
Гидросилилирование под влиянием двуядерных платиностирольных комплексов протекает как двустадийный процесс вследствие превращения исходных соединений в комплексы со значительно меньшей каталитической активностью. Скорость расщепления олефиновых комплексов и присоединения на второй стадии реакции увеличивается с уменьшением прочности связи $Si-H$ ⁹⁸:



Получены и другие ряды активности гидросиланов; гидросилилирование α -алкенов в присутствии H_2PtCl_6 ²⁸¹:

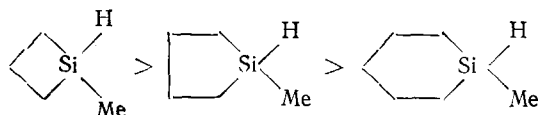


гидросилилирование винилсиланов в присутствии H_2PtCl_6 ²⁸²:



Аналогичные ряды получены при гидросилилировании октена в присутствии фосфиноникелевых комплексов²³⁴ и эфиров аллилмалоновой кислоты в присутствии H_2PtCl_6 ²⁸³.

Реакционная способность гидросилациклоалканов в реакции с этиленом в присутствии 5% Pt/C падает в ряду²⁸⁴:



При этом все гидросилациклоалканы значительно активнее своих ациклических аналогов²⁸⁴. В конкурирующей реакции присоединение последних тормозится до тех пор, пока подавляющая часть гидросилациклоалкана не вступила в реакцию.

Весьма реакционноспособны также фурил-²⁸⁵, тиенил-²⁸⁶ и ферроцен-²⁸⁷⁻²⁹⁰гидросиланы.

В реакции с α -метилстиролом в присутствии H_2PtCl_6 циклические гидросиланы по убыванию их реакционной способности можно расположить в ряд:



который соответствует порядку убывания электроотрицательности гетероатома^{291, 292}.

Гидросилазаны $(\text{Me}_2\text{SiH})_2\text{NR}$ также менее реакционноспособны, чем соответствующие гидросилоксаны^{33, 293}. Скорость их присоединения к диэтилаллиламину в зависимости от радикала, связанного с атомом азота, уменьшается в ряду^{33, 294}:



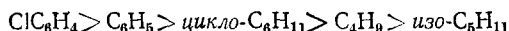
Трисилиламины $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiHMe}_2$ и $(\text{Me}_2\text{SiH})_3\text{N}$ в присутствии H_2PtCl_6 с трудом реагируют с олефинами^{269, 295, 296}. Этого нельзя объяснить только влиянием стерических факторов, ибо в тех же условиях *трис* (диметилсилил)метан присоединяется к октену с хорошим выходом²⁶⁹. Определенную роль в уменьшении реакционной способности соединений с группировкой N—Si—H играет увеличение электронной плотности на атоме кремния вследствие ($p-d$) π -взаимодействия в связи N—Si . Порядок уменьшения реакционной способности в ряду



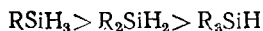
показывает, что активность этих соединений в реакциях гидросилилирования определяется совокупностью различных факторов (сопряжение, способность к комплексообразованию с катализатором, стерические затруднения).

При реакции с 2- и 3-алкенами дихлорсилан в отличие от трихлорсилана в присутствии H_2PtCl_6 образует не *n*-алкилпроизводные, а соответствующие 2- и 3-замещенные²⁹⁷.

Кинетические исследования гидросилилирования гексена, стирола и его производных органилсиланами RSiH_3 в присутствии H_2PtCl_6 приводят к выводу, что гидросиланы с ароматическими радикалами более активны, чем алкилсиланы²⁴, а атака реакционного центра олефином протекает тем легче, чем более электроноакцепторным является заместитель у атома кремния^{24, 25, 298}.



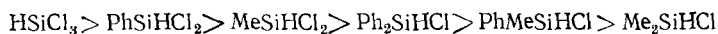
Стерические эффекты на первой стадии реакции не играют существенной роли. С накоплением числа заместителей в гидросилане его реакционная способность падает²⁸:



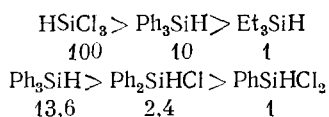
При гидросилилировании *N*-пропаргилпиперидина, *N*-пропаргилпергидроазепина и *N*-пропаргилморфолина триэтилсиланом в присутствии H_2PtCl_6 образуются γ -аддукты (по отношению к азоту), имеющие *транс*-конфигурацию. При переходе от триэтилсилана к метилдибутилсилану, 3*H*-гептаметилдисилоксану и триэтоксисилану постепенно возрастает содержание β -аддукта в продуктах реакции, и в случае последнего выходы γ - и β -аддуктов почти равны²⁹⁹.

Направление и выход продуктов гидросилилирования стирола галогенгидросиланами в присутствии H_2PtCl_6 зависит и от природы галогена. Присоединение алкилфторсиланов приводит к смеси α - и β -изомеров^{300–302}. При этом в случае диалкилфторсиланов преобладает образование α -изомера³⁰⁰. Фенил-, дифенил- и α -нафтилгидрофторсиланы в реакциях конкурирующего присоединения являются более активными, чем соответствующие гидрохлорсиланы³⁰³. Вместе с этим арилфторгидросиланы образуют смесь изомеров с преобладанием α -изомера, тогда как арилхлорсилильная группа присоединяется только к концевому углеродному атому двойной связи^{303, 304}.

Соотношение β - и α -изомеров, образующихся при гидросилилировании акрилонитрила в присутствии тройного катализатора $\text{Bu}_3\text{N}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2-\text{CuCl}$, уменьшается с введением алкильных групп в молекулу гидросилана ³⁰⁵:



Относительные константы скорости взаимодействия гексена с гидросиланами под действием γ -излучения убывают в рядах ²⁶³:

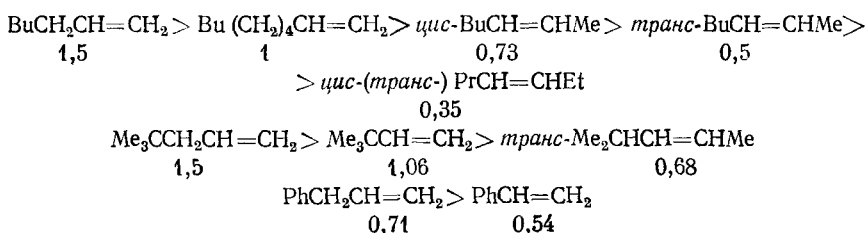


Первая зависимость объясняется активирующим влиянием электроотрицательных заместителей на реакционную способность промежуточных радикалов $\text{X}_3\text{SiCH}_2\dot{\text{C}}\text{HR}$, вторая — возможностью стабилизации радикалов хлорсиланов ($p-d$) π -взаимодействием.

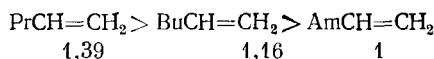
2. Влияние строения непредельного соединения на скорость и направление гидросилилирования

Некоторые закономерности установлены и при изучении влияния строения непредельного соединения на скорость и направление гидросилилирования.

При гидросилилировании двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в присутствии H_2PtCl_6 реакционная способность олефинов пропорциональна электронной плотности на двойной связи ³⁰⁶. Стерические затруднения уменьшают скорость реакции. При присоединении трихлорсилана к олефинам при 120° в присутствии H_2PtCl_6 были установлены следующие ряды активности ³⁰⁶:



Другой ряд получен при гидросилилировании алкилдихлорсиланами в присутствии H_2PtCl_6 ²⁸¹:



В присутствии H_2PtCl_6 ²⁹⁷ и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ ¹⁹⁸ 2- и 3-алкены реагируют труднее, чем 1-алкены. Так, если выход *n*-гептилтрихлорсилана в реакции трихлорсилана с гептеном-1 в присутствии $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ составляет 54% (85° , 2 часа), то в реакции с *цис*-гептеном-2 выход *n*-гептилтрихлорсилана не превышает 10%, а с *транс*-гептеном-2 составляет всего лишь 1% ¹⁹⁸. В присутствии же $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ ¹³⁷ и перекисей ²⁷¹ их не удалось гидросилилировать вообще.

Гидросилилирование соединений, в молекуле которых имеются несколько двойных связей, позволяет провести сравнительную оценку их

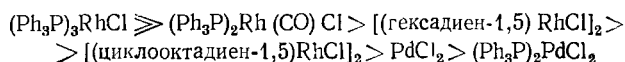
$$(\text{CH}_3)_2\overset{\text{(B)}}{\text{C}}=\text{CHCH}_2\underset{\underset{\text{CH}_3}{\parallel} \text{(6)}}{\text{CH}_2}\text{C}-\overset{\text{(a)}}{\text{CH}}=\text{CH}_2,$$
$$\begin{array}{c} \text{HC}\equiv\text{C}\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}\text{---}\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{---}\text{CH}_2=\text{CCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
$$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{PhCH}=\text{CH}_2 > p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2.$$
$$\text{PhCH}=\text{CH}_2 > \text{PhCH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOMe} > \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN};$$
$$\text{PhCH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOMe} > \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN} > \text{CH}_2=\text{CHCN};$$
$$\text{PhCH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN} > \text{CH}_2=\text{CHCN}.$$

IV. НОВЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ

$$\text{PhCH}=\text{NR} + \text{HSiEt}_3 \rightarrow \text{PhCH}_2\text{N}(\text{R})\text{SiEt}_3$$

Аналогично действуют галогениды никеля и платины³¹⁶. Значительно более активными катализаторами гидросилилирования кетиминов

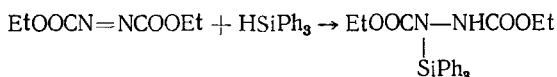
триалкилсиланами и диорганилсиланами, позволяющими проводить присоединение при более низкой температуре (30—50°), являются комплексы родия^{220—222}. Их активность уменьшается в ряду²²¹:



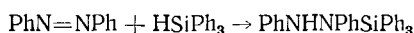
Палладиевые катализаторы являются менее активными, но их можно использовать и для присоединения триалкилсиланов к изоцианатной группе³¹⁷.

Триметилсилан реагирует с пиридином в присутствии палладия на угле (30°, 25 часов) с образованием N-триметилсилил-1,2-дигидропиридина (25%), N-триметилсилил-1,4-дигидропиридина (35%), N,N'-бис(триметилсилил)-1, 1'-дигидро-4,4'-бипиридина (25%), N-триметилсилил-1,2,3,6-тетрагидропиридина (12%) и ряда других триметилсилил-гидропиридинов^{318—321}. При этом Pd/C является более активным катализатором, чем Rh/C, PdCl₂, Pt/C и Ru/C. Однако Rh/C действует более селективно, направляя процесс в основном в сторону образования N-триметилсилил-1,4-дигидропиридина^{320, 321}. В случае 3-метилпиридина в присутствии Pd/C имеет место количественное присоединение в положение-1,4. 4-Метилпиридин реагирует в 4 раза медленнее пиридина, а осуществить присоединение триметилсилана к 2-метилпиридину вообще не удалось³²¹.

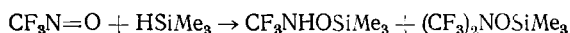
Трифенилсилан присоединяется к связи N=N диэтилазодикарбоксилата в присутствии перекиси трет-бутила в кипящем бензоле. Реакция протекает медленно: для достижения 70%-ного выхода продукта потребовалось 11 дней. Значительно быстрее присоединение протекало при УФ-облучении в присутствии перекиси трет-бутила (3,5 часа, выход 77%)^{274, 322}:



При более высокой температуре (140°) трифенилсилан присоединялся и к азобензолу (выход 30%)³²²:

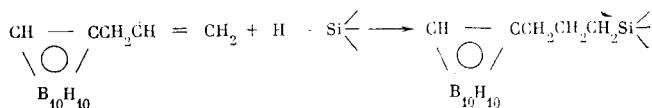


Триметилсилан присоединяется к связи N=O в трифторнитрозометане как под действием УФ-облучения, так в присутствии H₂PtCl₆³²³:

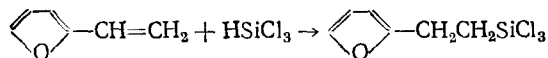


При этом наряду с нормальным продуктом присоединения (43 и 74% соответственно) образуется еще и O-триметилсилилпроизводное бис-(трифторметил)гидроксиламина (28 и 16%)³²³. Трихлорсилан под влиянием УФ-излучения присоединяется к трифторнитрозометану медленно (15 часов, выход 17%). В этих условиях значительно более активным является трифторсилан (выход 80%)³²⁴.

Присоединение гидрохлорсиланов^{325—330}, алкоксигидросиланов^{331—333} и гидросилоксанов^{326, 334—338} к алкенилкарборанам в присутствии Pt/C, H₂PtCl₆, FeCl₃ или в отсутствие катализаторов (>200°) приводит к соответствующим карборанилалкилсиланам и карборанилсилоксанам:



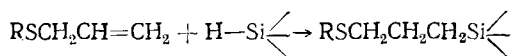
Трихлорсилан присоединяется к 2-винилфурану в присутствии H_2PtCl_6 при нагревании тетрагидрофуранового раствора в закрытом сосуде до 80—85°. После 18-часового нагревания выход продукта гидросилилирования составляет 60%³³⁹:



Выход продуктов присоединения метилдихлорсилана и этилдихлорсилана в присутствии H_2PtCl_6 составляет 70%, с этокси- и ацетоксисиланами выход ниже (~50%), а с триалкилсиланами еще ниже (~30%)^{339, 340}.

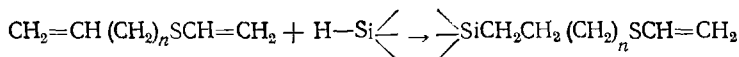
Проведено гидросилилирование непредельных производных и других кислородсодержащих гетероциклов — оксетана^{341—343} и тетрагидропирана^{344—348}.

Было показано, что алкенилсульфиды^{349—353} присоединяют различные гидросиланы в присутствии платиновых катализаторов, аналогично непредельным эфирам^{1, 3}:



Так же происходит гидросилилирование непредельных сульфонов³⁵⁴.

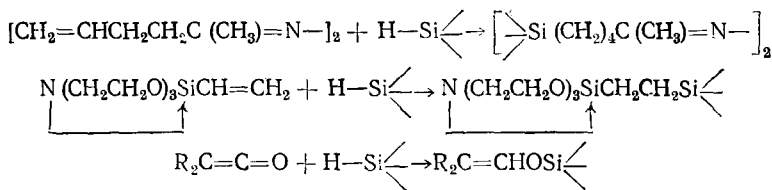
При наличии в молекуле нескольких двойных связей и с разным положением относительно атома серы в первую очередь гидросилилируется связь, наиболее удаленная от S³⁵⁵:



При иницировании реакции УФ-облучением удалось количественно присоединить трихлорсилан, метилдихлорсилан и триметилсилан к бис(трифторметил)аминоэтилену^{356, 357}:



В присутствии H_2PtCl_6 проведено гидросилилирование азинов непредельных кетонов^{358, 359}, 1-винилсилатрана³⁶⁰ и кетенов^{361, 362}:



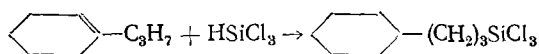
При реакции с оптически активными гидросиланами было показано, что гидросилилирование алкенов в присутствии H_2PtCl_6 и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PtCl}_2]_2$ протекает с сохранением конфигурации^{90, 363, 364}, что в определенной степени подтверждает выдвинутый координационный механизм реакции^{2, 12, 16, 25, 28, 31, 77, 86, 90, 291, 298, 306, 364—367}.

V. АНОМАЛЬНЫЕ И ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ

В ряде случаев гидросилилирование алкенов сопровождалось другими процессами, связанными с превращениями исходного олефина, гидросилана или промежуточных продуктов реакции. Наиболее распро-

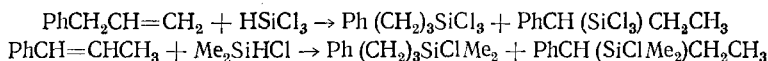
страненными являются изомеризация^{86, 143, 185, 188, 197, 198, 254, 256, 296, 368, 369} и гидрирование^{25, 254, 310} исходного алкена, в некоторых случаях теломеризация^{187, 270}.

Реакция трихлорсилана с 1-пропилциклогексеном в присутствии H_2PtCl_6 протекает с миграцией двойной связи. При этом образуется 3-(циклогексил)пропилтрихлорсилан, а непрореагировавший олефин состоит из 1- (33%), 3- (3%) и 4-пропилциклогексена (3%) и 1-пропенилциклогексана (2%)⁸⁵:

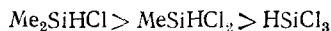


Изомеризация наблюдается и при гидросилилировании β -пинена^{370, 371} и бицикло[2,2,1]гептадиена-2,5³⁷².

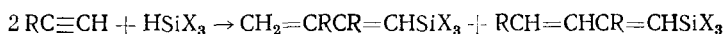
Гидросилилирование арилалкенов $Ph(CH_2)_nCH=CH_2$ ($n=1,2$) и $PhCH=CH(CH_2)_mH$ ($m=0-4$) в присутствии H_2PtCl_6 сопровождается изомеризацией и приводит к образованию двух продуктов: с концевой силильной группой и с силильной группой, расположенной у атома углерода, соседнего с фенильной группой³⁰³. Например,



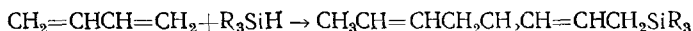
С увеличением n количество изомера с концевой силильной группой возрастает, а с увеличением m — уменьшается. Выход этого изомера увеличивается в ряду гидросиланов³⁰³:



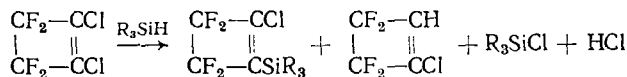
При гидросилилировании монозамещенных ацетиленов в присутствии смеси ацетилацетоната никеля с триэтилалюминием происходит димеризация²³⁹:



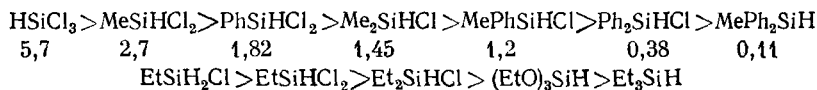
Димеризация имеет место также при гидросилилировании бутадиена-1,3 в присутствии палладиевых катализаторов^{140, 169, 170}:



Различные побочные реакции могут происходить при гидросилилировании непредельных соединений, содержащих функциональные группы, способные вступать в реакции с гидросиланами. Так, если перфторциклобутен присоединяет триалкилсиланы при нагревании до 250° , то при проведении реакции в аналогичных условиях с 1,2-дихлор-3,3,4,4-тетрафторциклобутеном вместо присоединения наблюдается конденсация и восстановление³⁷³:

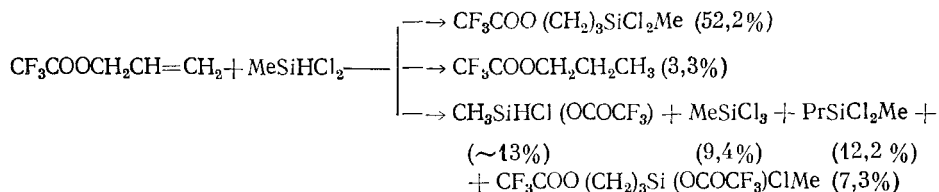


Восстановлением сопровождается и гидросилилирование хлористого аллила^{374, 375} и металлала³⁷⁶ в присутствии H_2PtCl_6 . Соотношение продуктов присоединения и восстановления зависит от строения гидросилана и уменьшается при замене атомов хлора на метильные, фенильные или этокси группы^{374, 375}:

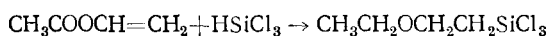


Трифенилсилан и метилдифенилсилан в присутствии H_2PtCl_6 восстанавливают нитрогруппу *m*-нитrostирола, а алкилгидрохлорсиланы присоединяются к двойной связи $\text{C}=\text{C}$, не затрагивая нитрогруппы³⁷⁷.

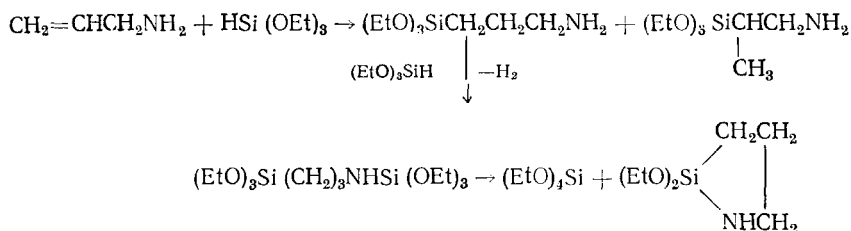
При гидросилилировании непредельных эфиров гидрохлорсиланами и алкоксигидросиланами нередко наблюдается и расщепление связи $\text{C}-\text{O}$ ³⁷⁸⁻³⁸². Например, при гидросилилировании аллилтрифторацетата метилдихлорсиланом в присутствии H_2PtCl_6 наряду с метил[3-(трифторацетокси)пропил]дихлорсиланом (52%) образуется и ряд других продуктов расщепления, восстановления и их дальнейших превращений³⁸⁴:



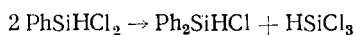
Присоединение трихлорсилана к винилацетату под действием γ -излучения сопровождается восстановлением карбонильной группы в метиленовую²⁶⁵:



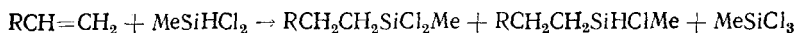
В работе³⁸⁵ впервые убедительно показано, что при гидросилилировании непредельных соединений, содержащих и другие функциональные группы^{1, 3}, в присутствии H_2PtCl_6 могут силилироваться не только гидроксильная или карбоксильная, но и первичная аминогруппа:



При гидросилилировании в присутствии платиновых катализаторов иногда наблюдается диспропорционирование исходного гидросилана^{295, 369, 375, 384, 386-390}. Например,

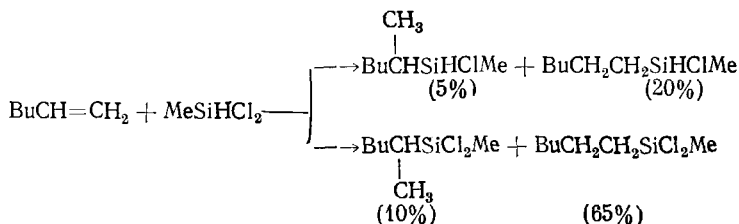


В случае никелевых катализаторов это выражено в еще большей степени. В результате диспропорционирования гидросилана при гидросилилировании алкенов, стирола, циклогексена, циклооктадиена в присутствии фосфиноникелевых комплексов образуются два различных аддукта^{233, 234}:



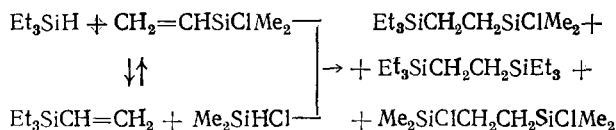
Проведение реакции метилдихлорсилана с гексеном-1 в присутствии

$[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PBU}_2]_2\text{NiBr}_2$ (120° , 6 часов) дает уже четыре аддукта ²³²:



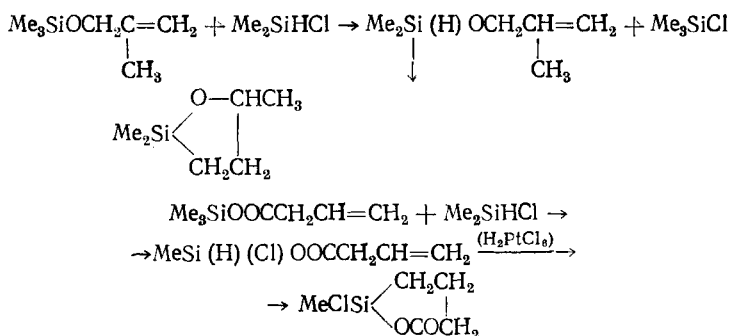
Характер действия комплексов $\text{Ni}(0)$, например, $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ni}$, сравним с действием соответствующих комплексов $\text{Ni}(\text{II})$, только в случае последних наблюдается больший индукционный период ²³³. Выход продукта реакции и соотношение аномального и нормального аддуктов возрастают с увеличением электронодонорной способности лигандов и заместителей в олефине ²³⁴.

Реакция триорганилсиланов с винилхлорсиланами сопровождается обменом атома водорода и винильной группы исходных силанов ³⁹¹:

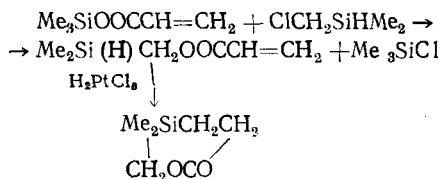


Аналогичный обмен наблюдается и при гидросилилировании алкоксивинилсиланов алкилгидрохлорсиланами ³⁹² и пентаметилвинилдисилана метилдихлорсиланом ³⁹³.

При гидросилилировании триметилсилиловых эфиров непредельных спиртов ^{389, 394-396} и кислот ³⁹⁷⁻³⁹⁹ диметилхлорсиланом в присутствии H_2PtCl_6 протекает пересилилирование исходного непредельного силана с последующей циклизацией вследствие внутримолекулярного гидросилилирования промежуточно образовавшихся аллилокси- и ацилоксигидросиланов. Например,



Взаимодействие триметил(акрилокси)силана с диметилхлорметилсиланом протекает с разрывом связи $\text{C}-\text{Cl}$ и образованием шестичленного лактона ⁴⁰⁰:



За последние полтора года (январь 1975 — июль 1976 г.) появилось 200 новых работ по реакции гидросилилирования, что свидетельствует о все возрастающей популярности этого метода синтеза кремнеорганических мономеров и полимеров.

Подробно изучена каталитическая активность никелевых катализаторов в реакциях с карбонилсодержащими соединениями^{404–404} и родиевых — в реакциях с олефинами⁴⁰⁵. Показано⁴⁰⁶, что $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ является эффективным катализатором гидросилилирования акрилонитрила не только гидрохлорсиланами, но и триалкилсиланами (образуются α -изомеры). Детально исследовано гидросилилирование бутадиена-1,3 в присутствии родиевых⁴⁰⁷, палладиевых^{408, 409} и никелевых^{410, 411} катализаторов. Для этой реакции предложены новые каталитические системы: соли никеля⁴¹² или кобальта⁴¹³ в смеси в бис(2-метоксизтокси)алюмогидридом натрия.

При изучении закономерностей гидросилилирования установлено, что реакционная способность гидросилоксанов⁴¹⁴ и винилсилоксанов⁴¹⁵ $\text{Me}_{3-n}\text{RSi}(\text{OSiMe}_3)_n$ ($\text{R}=\text{H}$, винил) в этой реакции уменьшается с увеличением n . При гидросилилировании ацетиленовых соединений^{416–420} скорость реакции возрастает с увеличением электронной плотности на тройной связи, и в значительной мере определяется стерическими свойствами радикалов у атома кремния.

Найдено, что гидросилилирование дивинилсульфида диэтилсиланом сопровождается циклизацией с образованием производного новой гетероциклической системы 2,4-диметил-3,3-диэтил-1-тиа-3-силациклобутана⁴²¹.

Все шире развиваются работы по асимметричному гидросилилированию^{422–423} связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$, что представляет интерес как для синтеза хиральных аминов и спиртов высокой оптической чистоты, так и для установления механизма реакции гидросилилирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков, Гидросилилирование, гидрогермилирование и гидростаннирование, Изд-во АН ЛатвССР, Рига, 1964.
2. C. Eaborn, R. W. Boff, В кн. Organometallic Compounds of the Group IV Elements, v. 1, N. Y., 1968, p. 105.
3. М. Г. Померанцева, Э. В. Белякова, С. А. Голубцов, Н. С. Шварц, Получение карбофункциональных органосилонов по реакции присоединения, НИИТЭХИМ, М., 1971.
4. F. W. Stacey, J. F. Harris, В кн. Organic Reactions, v. 13, N. Y.—London, 1963, p. 91.
5. V. Bažant, V. Chvalovsky, J. Rathousky, Organosilicon Compounds, v. 1, Prague, 1965, p. 139.
6. R. A. Benkeser, Pure Appl. Chem., 13, 133 (1966).
7. R. Calas, Там же, 13, 61 (1966).
8. R. N. Meals, Там же, 13, 141 (1966).
9. R. A. Benkeser, Там же, 19, 389 (1969).
10. D. Elad, Organic Photochemistry, v. 2, N. Y., 1969, p. 168.
11. J. Tsuji, В кн. Advances in Organic Chemistry, v. 6, N.—Y., 1969, p. 206.
12. A. J. Chalk, Transact. N. Y. Acad. Sci., Ser. II, 32, 481 (1970).
13. Н. В. Комаров, В. К. Роман, Успехи химии, 39, 1220 (1970).
14. R. A. Benkeser, Accounts Chem. Research, 4, 94 (1971).
15. R. W. Boff, Organomet. Chem. Rev., 7B, 1 (1971).
16. A. J. Chalk, Ann. N. Y. Acad. Sci., 172B, 533 (1971).
17. C. A. Tolman, В кн. Transition Metal Hydrides, N. Y., 1971, p. 293.
18. M. Kraus, Chem. Listy, 66, 1281 (1972).
19. Э. Я. Лукевиц, А. Е. Пестунович, Успехи химии, 41, 1994 (1972).
20. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Там же, 42, 1451 (1973).
21. С. П. Суцинская, Канд. дис., Иркутский ИОХ СО АН СССР, Иркутск, 1973.
22. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, А. М. Евдокимов, О. В. Буданова, Ж. общей химии, 44, 2140 (1974).
23. Л. А. Григорьева, В. О. Рейхсфельд, Высокомолекулярные соединения, 6, 988 (1964).

24. Г. Н. Королева, В. О. Рейхсфельд, Ж. общей химии, 37, 2559 (1967).
25. Г. Н. Королева, В. О. Рейхсфельд, Там же, 37, 2768 (1967).
26. Е. П. Лебедев, В. О. Рейхсфельд, Там же, 38, 655 (1968).
27. В. О. Рейхсфельд, Л. А. Григорьева, Высокомолекуляр. соед., 6, 969 (1964).
28. В. О. Рейхсфельд, Г. Н. Королева, Ж. общей химии, 36, 1474 (1966).
29. В. О. Рейхсфельд, Г. Н. Королева, Там же, 37, 2774 (1967).
30. Нидерл. заявка 6511871 (1966); С. А., 65, 3907 (1966).
31. М. Сарка, Р. Svoboda, V. Bažant, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 2785 (1971).
32. V. B. Puchnarevič, J. Včelak, M. G. Voronkov, V. Chvalovsky, Там же, 39, 2616 (1974).
33. В. М. Копылов, Автореф. канд. дис., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, М., 1969.
34. И. М. Гверцители, Л. В. Барамидзе, М. И. Джелия, М. Д. Надирашвили, Сообщ. АН ГрузССР, 73, 609 (1974).
35. Заявка ФРГ 2030653 (1971); С. А., 74, 77232 (1971).
36. Англ. пат. 940190 (1963); С. А., 60, 14688 (1964).
37. Пат. ФРГ 1165027 (1964); С. А., 60, 14540 (1964).
38. Англ. пат. 1221156 (1971); С. А., 74, 115909 (1971).
39. Заявка ФРГ 1938743 (1971); С. А., 75, 20588 (1971).
40. Яп. пат. 7346 (1974); С. А., 81, 27362 (1974).
41. Пат. ГДР 55139 (1957); РЖХим., 1969, 7С416.
42. Англ. пат. 1090958 (1967); С. А., 68, 22621 (1968).
43. Англ. пат. 1144594 (1969); С. А., 71, 4341 (1969).
44. Пат. США 3057901 (1962); С. А., 58, 9339 (1963).
45. Пат. США 3120546 (1964); С. А., 60, 10715 (1964).
46. Пат. США 3347897 (1967); С. А., 68, 4973 (1968).
47. Франц. пат. 1387339 (1965); С. А., 63, 7043 (1965).
48. Пат. США 3162663 (1964); С. А., 63, 1904 (1965).
49. Франц. пат. 1549776 (1968); С. А., 72, 21780 (1970).
50. Пат. США 3700711 (1972); С. А., 78, 43688 (1973).
51. Пат. США 3746734 (1973); С. А., 79, 127002 (1973).
52. Пат. США 3773817 (1973); С. А., 80, 37272 (1974).
53. Пат. США 3778459 (1973); С. А., 80, 70952 (1974).
54. Пат. США 3780080 (1973); С. А., 80, 70953 (1974).
55. Пат. США 3600414 (1971); С. А., 75, 153074 (1971).
56. Пат. США 3544498 (1970); С. А., 74, 43654 (1971).
57. Заявка ФРГ 1935167 (1970); С. А., 72, 79940 (1970).
58. Яп. пат. 92453 (1973); С. А., 80, 109608 (1974).
59. Франц. пат. 1361690 (1964); С. А., 61, 12153 (1964).
60. Пат. США 3220972 (1965); С. А., 64, 8237 (1966).
61. Англ. пат. 968470 (1964); С. А., 61, 12035 (1964).
62. Заявка ФРГ 2131741 (1972); С. А., 78, 72355 (1973).
63. Заявка ФРГ 2253939 (1973); С. А., 79, 106095 (1973).
64. G. Greber, M. L. Hallensleben, Internat. Symp. Organosilicon Chemistry, Scientific communications, Prague, 1965, p. 91.
65. Пат. США 3761444 (1973); С. А., 80, 15686 (1974).
66. Франц. пат. 1387338 (1965); С. А., 64, 2127 (1966).
67. Нидерл. заявка 6411490 (1965); С. А., 63, 13317 (1965).
68. Пат. ГДР 32938 (1964); С. А., 63, 9987 (1965).
69. Пат. ФРГ 1210846 (1966); С. А., 64, 19679 (1966).
70. Англ. пат. 1042677 (1966); С. А., 65, 18407 (1966).
71. Англ. пат. 949126 (1969); С. А., 76, 25942 (1972).
72. Пат. США 3258477 (1966); С. А., 65, 12237 (1966).
73. Франц. пат. 1385096 (1965); С. А., 62, 10554 (1965).
74. Франц. пат. 1352325 (1964); С. А., 62, 2890 (1965).
75. Франц. пат. 1437281 (1966); С. А., 66, 28884 (1967).
76. Пат. США 3355425 (1967); С. А., 68, 22395 (1968).
77. Пат. США 3427271 (1969); С. А., 70, 78566 (1969).
78. Заявка ФРГ 1936068 (1970); С. А., 72, 100873 (1970).
79. Пат. США 3576027 (1971); РЖХим., 1972, 2Н230.
80. Пат. США 3398174 (1968); РЖХим., 1970, 1Н155.
81. Англ. пат. 1107192 (1968); Brit. Pat. Abstr., 8, 10 (1968).
82. Франц. пат. 1361705 (1964); С. А., 61, 13451 (1964).
83. Пат. ФРГ 1495917 (1969); Auszüge Off., 2, 898 (1969).
84. R. A. Benkeser, R. F. Cunico, J. Organomet. Chem., 6, 441 (1966).
85. R. A. Benkeser, S. Dunny, G. S. Li, P. G. Nerlekar, S. D. Work, J. Am. Chem. Soc., 90, 1871 (1968).
86. A. J. Chalk, J. E. Harrod, Там же, 87, 16 (1965).
87. Англ. пат. 1091458 (1967); С. А., 68, 22494 (1968).

88. Франц. пат. 1582748 (1969); С. А., 73, 46424 (1970).
89. Пат. ФРГ 1287240 (1965); Auszüge Pat., 11, 455 (1965).
90. L. H. Sommer, K. W. Michael, H. Fujimoto, J. Am. Chem. Soc., 89, 1519 (1967).
91. K. Yamamoto, M. Kumada, J. Organomet. Chem., 13, 131 (1968).
92. Англ. пат. 1056066 (1967); С. А., 67, 74151 (1967).
93. Франц. пат. 1558735 (1969); С. А., 72, 43851 (1970).
94. Франц. пат. 1568720 (1969); С. А., 72, 23046 (1970).
95. Нидерл. заявка 6614767 (1967); С. А., 67, 65060 (1967).
96. Англ. пат. 1160644 (1969); С. А., 71, 102003 (1969).
97. Англ. пат. 1130824 (1968); С. А., 70, 12155 (1969).
98. М. И. Астраханов, Автореф. канд. дис., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1972.
99. М. И. Астраханов, В. О. Рейхсфельд, Ж. общей химии, 43, 2439 (1973).
100. В. О. Рейхсфельд, М. И. Астраханов, В кн. Кремнийорганические материалы, Л., 1971, стр. 50.
101. В. О. Рейхсфельд, М. И. Астраханов, V Междунар. конф. по металлоорг. химии, М., т. 2, 1971, стр. 196.
102. В. О. Рейхсфельд, М. И. Астраханов, Ж. общей химии, 43, 2431 (1973).
103. В. О. Рейхсфельд, М. И. Астраханов, Е. Г. Каган, Там же, 40, 699 (1970).
104. Нидерл. заявка 6606771 (1966); С. А., 66, 115791 (1967).
105. Пат. США 3607832 (1971); С. А., 76, 15577 (1972).
106. Заявка ФРГ 2232886 (1973); С. А., 78, 98506 (1973).
107. Франц. пат. 1548775 (1968); С. А., 71, 91641 (1969).
108. Заявка ФРГ 1941411 (1970); С. А., 74, 100519 (1971).
109. Заявка ФРГ 2307085 (1973); С. А., 80, 16134 (1974).
110. Англ. пат. 1060420 (1967); РЖХим., 1967, 24Н127.
111. Франц. заявка 2171335 (1973); С. А., 80, 146832 (1974).
112. Франц. пат. 1480409 (1967); Bull. Off., 8, 6472 (1967).
113. Пат. ФРГ 1262271 (1968); Auszüge Pat., 14, 831 (1968).
114. Пат. США 3419593 (1968); Offic. Gaz., 857, 1557 (1968).
115. Заявка ФРГ 2062816 (1972); С. А., 77, 115957 (1972).
116. И. Н. Ляшенко, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1132.
117. Пат. США 3426057 (1969); Offic. Gaz., 859, 268 (1969).
118. Пат. ФРГ 1165028 (1964); С. А., 60, 14540 (1964).
119. Пат. ФРГ 1203776 (1965); С. А., 64, 2126 (1965).
120. K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc., 93, 5301 (1971).
121. K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, J. Organomet. Chem., 28, C37 (1971).
122. С. П. Суцинская, В. Б. Пухнаревич, Б. А. Трофимов, М. Г. Воронков, IV Всесоюзн. конф. по химии ацетиленов, Алма-Ата, т. 2, 1972, стр. 109.
123. М. Г. Воронков, В. Б. Пухнаревич, С. П. Суцинская, Л. И. Копылова, Б. А. Трофимов, Ж. общей химии, 42, 2687 (1972).
124. Франц. пат. 1361706 (1964); С. А., 61, 14862 (1964).
125. Пат. ФРГ 1495921 (1969); Auszüge Off., 2, 898 (1969).
126. Пат. США 3159601 (1964); Offic. Gaz., 809, 242 (1964).
127. Пат. США 3159662 (1964); РЖХим., 1966, 5Н98.
128. Англ. пат. 980665 (1965); Brit. Pat. Abstr., 5, 1 (1965).
129. Заявка ФРГ 2161716 (1973); С. А., 79, 66562 (1973).
130. Пат. США 3723497 (1973); С. А., 79, 6549 (1973).
131. Пат. ФРГ 1271712 (1968); С. А., 70, 57988 (1969).
132. M. Šarfa, P. Svoboda, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 3830 (1973).
133. Франц. пат. 1496984 (1967); Bull. Offic., 8, 13189 (1967).
134. Пат. США 3410886 (1968); С. А., 70, 47584 (1969).
135. Пат. США 3188300 (1965); С. А., 63, 7043 (1965).
136. Англ. пат. 1104206 (1968); С. А., 68, 105349 (1968).
137. W. Fink, Helv. Chim. Acta, 54, 1304 (1971).
138. Заявка ФРГ 2238914 (1973); С. А., 78, 148632 (1973).
139. Франц. пат. 1524288 (1963); С. А., 71, 22766 (1969).
140. S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, Chem. Commun., 1969, 161.
141. Заявка ФРГ 2034909 (1971); С. А., 74, 91744 (1971).
142. K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, J. Organomet. Chem., 46, C65 (1972).
143. M. Šarfa, P. Svoboda, M. Kraus, J. Hetflejš, Chem., and Ind., 1972, 650.
144. M. Šarfa, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 154 (1974).
145. Заявка ФРГ 2305988 (1973); С. А., 80, 16601 (1974).
146. Франц. пат. 1437798 (1966); С. А., 66, 19033 (1967).
147. Англ. пат. 1058022 (1967); Brit. Patent Abstr., 7, 5 (1967).
148. Заявка ФРГ 2317985 (1973); С. А., 80, 84243 (1974).
149. Пат. США 3453234 (1969); С. А., 71, 71368 (1969).
150. Пат. ФРГ 1210844 (1966); С. А., 64, 15922 (1966).
151. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Е. П. Вялых, Г. М. Гаврилова, Г. А. Калабин, Б. А. Трофимов, Ж. общей химии, 41, 613 (1971).

152. Франц. пат. 1509761 (1968); С. А., 70, 29048 (1969).
153. Пат. ФРГ 1161270 (1964); С. А., 60, 10717 (1964).
154. Пат. ФРГ 1156073 (1963); С. А., 60, 3008 (1964).
155. G. Rossmu, G. Koerner, Makromol. Chem., 73, 85 (1964).
156. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, А. М. Евдокимов, IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилену, Алма-Ата, т. 3, 1972, стр. 195.
157. Пат. США 3488319 (1970); С. А., 72, 79828 (1970).
158. Пат. США 3313773 (1967); С. А., 67, 3316 (1967).
159. Франц. заявка 2012012 (1970); С. А., 73, 120747 (1970).
160. Пат. ФРГ 125988 (1968); С. А., 68, 95946 (1968).
161. M. Kraus, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 1318 (1974).
162. M. Mejstříková, R. Reřická, M. Kraus, Там же, 39, 135 (1974).
163. В. О. Рейхсфельд, В. Н. Виноградов, Н. А. Филиппов, Г. П. Явшиц, Авт. свид. СССР № 383715 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 24, 62.
164. В. О. Рейхсфельд, В. Н. Виноградов, Н. А. Филиппов, Ж. общей химии, 43, 2216 (1973).
165. V. Vaisarová, J. Hetflejš, H. W. Krause, H. Pracejus, Z. Chem., 14, 105 (1974).
166. Заявка ФРГ 2033661 (1971); С. А., 74, 125833 (1971).
167. Пат. США 3595733 (1971); РЖХим., 1972, 3Н122.
168. M. Hara, K. Ohno, J. Tsuji, Chem. Commun., 1971, 247.
169. S. Takahashi, N. Hagihara, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 72, 1637 (1969).
170. S. Takahashi, T. Shibano, H. Kojima, N. Hagihara, Organometal. Chem. Synth., 1, 193 (1971).
171. J. Tsuji, M. Hara, K. Ohno, Chem. Commun., 1971, 247.
172. Пат. ФРГ 1942798 (1970); С. А., 73, 15497 (1970).
173. Яп. пат. 10846 (1971); С. А., 75, 49311 (1971).
174. Яп. пат. 11645 (1971); С. А., 75, 20599 (1971).
175. Яп. пат. 11646 (1971); С. А., 75, 20598 (1971).
176. J. Tsuji, M. Hara, K. Ohno, Tetrahedron, 30, 2143 (1974).
177. Заявка ФРГ 2260260 (1973); С. А., 79, 78953 (1973).
178. Y. Kiso, K. Yamamoto, K. Tamao, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc., 94, 4373 (1972).
179. V. Vaisarová, M. Čapka, J. Hetflejš, Synth. Inorg. Metal-Org. Chem., 2, 289 (1972).
180. V. Vaisarová, J. Langová, J. Hetflejš, G. Oehme, H. Pracejus, Z. Chem. 14, 64 (1974).
181. Яп. пат. 7416 (1973); С. А., 79, 53532 (1973).
182. Заявка ФРГ 2330308 (1974); С. А., 80, 121733 (1974).
183. E. H. Brooks, R. J. Crose, F. Glockling, Inorg. Chim. acta, 2, 17 (1968).
184. M. Čapka, P. Svoboda, J. Hetflejš, V. Chvalovsky, V Internat. Conf. on Organomet. Chem., Moscow, v. 2, 1971, p. 533.
185. A. J. Chalk, J. Organomet. Chem., 21, 207 (1970).
186. Англ. пат. 1040237 (1960); С. А., 65, 20164 (1966).
187. F. DeCharentenay, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 1968, 787.
188. R. N. Haszeldine, R. V. Parish, D. J. Parry, J. Chem. Soc., (A), 1969, 683.
189. R. N. Haszeldine, R. V. Parish, D. J. Parry, J. Organomet. Chem., 9, P13 (1967).
190. Франц. пат. 1495063 (1967); Bull. Offic., 8, 12397 (1967).
191. Нидерл. заявка 6612227 (1967); С. А., 67, 64522 (1967).
192. I. Ojima, M. Kumagai, Y. Nagai, J. Organomet. Chem., 66, C14 (1974).
193. P. Svoboda, M. Čapka, J. Hetflejš, V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 37, 1585 (1972).
194. H. Sugiyama, S. Tsuchiya, S. Seto, Y. Senda, S. Imaizumi, Tetrahedron Letters, 1974, 3291.
195. I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3232 (1972).
196. Заявка ФРГ 2008427 (1970); С. А., 73, 110629 (1970).
197. P. Svoboda, M. Čapka, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 1235 (1973).
198. P. Svoboda, M. Čapka, J. Hetflejš, Там же, 37, 3059 (1972).
199. М. Л. Хидекель, П. С. Чекрий, С. А. Щепинов, IV Конф. по химии и примен. кремнийорг. соед., Тбилиси, 1968, стр. 62.
200. М. Л. Хидекель, С. А. Щепинов, П. С. Чекрий, II Symp. intern. sur la chimie des composés organiques du silicium, Bordeaux, 1968, p. 105.
201. В. Б. Панов, М. Л. Хидекель, С. А. Щепинов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2397.
202. С. А. Щепинов, М. Л. Хидекель, Авт. свид. СССР, № 234364 (1967): Бюл. изобр., 1969, № 4, 29.
203. С. А. Щепинов, М. Л. Хидекель, Г. В. Лагодзинская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2165.
204. Франц. пат. 1366279 (1964); С. А., 62, 2795 (1965).
205. Пат. США 3296291 (1967); Offic. Gaz., 834, 319 (1967).

206. Англ. пат. 1041237 (1966); С. А. 65, 20164 (1966).
207. R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, Chem. Commun., 1973, 38.
208. R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, J. Organomet. Chem., 64, C51 (1974).
209. T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, Tetrahedron Letters, 1974, 331.
210. I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, T. Sato, I. Organomet. Chem., 122, 83 (1976).
211. I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Tetrahedron Letters, 1972, 5035.
212. I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Там же, 1974, 1889.
213. I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Chem. Letters, 1973, 541.
214. I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3232 (1972).
215. I. Ojima, Y. Nagai, Chem. Letters, 1974, 223.
216. I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, Chem. Commun., 1972, 938.
217. I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3722 (1972).
218. K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, J. Organomet. Chem., 54, C45 (1973).
219. T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, Tetrahedron Letters, 1975, 3.
220. N. Langlois, T. P. Dang, H. B. Kagan, Там же, 1973, 4865.
221. J. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Там же, 1973, 2475.
222. I. Ojima, S. Inaba, Y. Nagai, J. Organomet. Chem., 72, C11 (1974).
223. T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, Tetrahedron Letters, 1974, 4405.
224. Заявка ФРГ 2245187 (1973); С. А., 79, 67025 (1973).
225. M. Čapka, P. Svoboda, M. Černý, J. Hetflejš, Tetrahedron Letters, 1971, 4787.
226. I. Dietzmann, D. Tomanová, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 123 (1974).
227. P. Svoboda, M. Čapka, V. Chvalovsky, V. Bažant, J. Hetflejš, H. Jahr, H. Pracejus, Z. Chem., 12, 153 (1972).
228. Пат. ГДР 103903 (1974); С. А., 81, 49815 (1974).
229. Франц. пат. 1520444 (1968); С. А., 70, 107091 (1969).
230. C. Eaborn, K. Odall, A. Pidcock, J. Organomet. Chem., 63, 93 (1973).
231. E. W. Bennet, P. J. Orenski, Там же, 28, 137 (1971).
232. Заявка ФРГ 2302231 (1973); С. А., 79, 105400 (1973).
233. Y. Kiso, M. Kumada, K. Maeda, K. Sumitani, K. Tamao, J. Organomet. Chem., 50, 311 (1973).
234. Y. Kiso, M. Kumada, K. Tamao, M. Umeno, Там же, 50, 297 (1973).
235. Y. Kiso, K. Tamao, M. Kumada, Chem. Commun., 1972, 105.
236. M. Kumada, Y. Kiso, M. Umeno, Там же, 1970, 611.
237. M. Kumada, K. Sumitani, Y. Kiso, K. Tamao, J. Organomet. Chem., 50, 319 (1973).
238. K. Yamamoto, Y. Uramoto, M. Kumada, Там же, 31, C9 (1971).
239. M. F. Lappert, T. A. Nile, S. Takahashi, Там же, 72, 425 (1974).
240. P. Svoboda, P. Sedlmayer, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 1783 (1973).
241. Заявка ФРГ 2355181 (1974); С. А., 81, 78028 (1974).
242. Y. Kiso, K. Tamao, M. Kumada, J. Organomet. Chem., 76, 95 (1974).
243. H. Okinoshima, K. Yamamoto, M. Kumada, J. Am. Chem. Soc., 94, 9263 (1972).
244. M. F. Lappert, S. Takahashi, Chem. Commun., 1972, 1272.
245. Пат. США 3271362 (1966); С. А., 65, 18617 (1966).
246. J. F. Harrod, A. J. Chalk, J. Am. Chem. Soc., 87, 1133 (1965).
247. A. J. Chalk, J. F. Harrod, Там же, 89, 1640 (1967).
248. Y. L. Baay, Diss. Abstr., 28B, 2315 (1967).
249. Y. L. Baay, A. G. MacDiarmid, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3, 159 (1967).
250. Y. L. Baay, A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem., 8, 986 (1969).
251. N. J. Archer, R. N. Haszeldine, R. V. Parish, Chem. Commun., 1971, 524.
252. Пат. США 3714212 (1973); С. А., 78, 115763 (1973).
253. Бельг. пат. 668907 (1966); С. А., 65, 3906 (1966).
254. Е. Ц. Чуковская, Н. А. Кузьмина, М. И. Рожкова, Ж. общей химии, 36, 2170 (1966).
255. Р. Х. Фрейдлина, Н. А. Кузьмина, Е. Ц. Чуковская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 176.
256. Н. А. Кузьмина, Е. Ц. Чуковская, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1272.
257. К. А. Андрианов, О. М. Радькова, С. А. Голубцов, Н. Г. Морозов, Ж. общей химии, 41, 1569 (1971).
258. Н. Г. Морозов, К. А. Андрианов, О. М. Радькова, А. М. Кругликов, С. А. Голубцов, Авт. свид. СССР № 192813 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 6, 27.
259. P. Svoboda, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 38, 3834 (1973).
260. A. M. El-Abbady, J. Chem. U. A. R., 9, 281 (1966); С. А., 67, 48968 (1967).
261. Нидерл. заявка 6614931 (1967); С. А., 67, 65239 (1967).
262. F. W. Lampe, J. S. Shyderman, W. H. Johnston, J. Phys. Chem., 70, 3934 (1966).
263. G. Rabilloud, Bull. Soc. chim. France, 1965, 2152.
264. J. Tsurugi, R. Nakao, T. Fukumoto, J. Am. Chem. Soc., 91, 4587 (1969).

265. *J. Tsurugi, R. Nakao, T. Fukumoto*, *J. Org. Chem.*, **35**, 833 (1970).
266. А. В. Зимин, А. Д. Верина, А. В. Губанова, Авт. свид. СССР № 173229 (1965); Бюлл. изобр., 1965, № 15, 31.
267. Л. И. Карташева, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, Докл. АН СССР, **170**, 848, (1966).
268. *J. M. T. Davidson, C. Eaborn, M. N. Lilly*, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2624.
269. *R. P. Bush, N. C. Lloyd, C. A. Pearce*, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 253.
270. *J. V. Urenovitch, R. West*, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 138 (1965).
271. В. В. Королько, В. О. Рейхсфельд, Реакц. способность орг. соед., Тарту, **26**, 98 (1965).
272. Т. А. Овчинникова, А. И. Якубчик, Г. Уммурти, Вестн. ЛГУ, физ. хим., **3**, № 16, 114 (1971).
273. *P. X. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская*, ДАН СССР, **150**, 1055 (1963).
274. *K. H. Linke, J. H. Göhausen*, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, **10**, 438 (1971).
275. *S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson*, *J. Organomet. Chem.*, **21**, 79 (1970).
276. *K. Y. Choo, P. P. Gaspar*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1284 (1974).
277. *C. Eaborn, M. R. Harrison, D. R. M. Walton*, *J. Organomet. Chem.*, **31**, 43 (1971).
278. *P. J. Krusic, J. K. Kochi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6161 (1969).
279. *M. S. Wrighton, M. A. Schroeder*, Там же, **96**, 6235 (1974).
280. *P. Svoboda, R. Reřicha, J. Hetřlejš*, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 1324 (1974).
281. Г. В. Одабашиян, В. Н. Тарасенко, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **61**, 60 (1969).
282. Т. К. Гар, А. А. Буяков, А. В. Кисин, В. Ф. Миронов, Ж. общей химии, **41**, 1589 (1971).
283. С. И. Садых-Заде, З. Б. Султанова, М. А. Марданов, Синтез и превращения мономерных соединений, Изд-во АН АзербССР, 1967, стр. 91.
284. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Т. Н. Архипова, ДАН СССР, **159**, 146 (1964).
285. Э. Лукевиц, М. Г. Воронков, Химия гетероцикл. соед., **1966**, 328.
286. Л. И. Карташева, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, Ж. общей химии, **40**, 1262 (1970).
287. *G. Greber, M. L. Hallensleben*, *Makromol. Chem.*, **83**, 148 (1965).
288. *G. Greber, M. L. Hallensleben*, *Plaste und Kautschuk*, **12**, 630 (1965).
289. *G. Greber, M. L. Hallensleben*, *Angew. Chem.*, **77**, 511 (1965).
290. *G. Greber, M. L. Hallensleben*, *Makromol. Chem.*, **92**, 137 (1966).
291. Е. П. Лебедев, Автореф. канд. дис., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1968.
292. В. О. Рейхсфельд, Е. П. Лебедев, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, «Наука», Л., 1968, стр. 137.
293. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Копылов, Т. В. Нестерова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 351.
294. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Копылов, А. А. Вязьминова, Там же, **1969**, 1539.
295. *R. P. Bush, N. C. Lloyd*, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 257.
296. *W. E. Dennis, J. L. Speier*, *J. Org. Chem.*, **35**, 4180 (1970).
297. *R. A. Benkeser, W. C. Muench*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 285 (1973).
298. Г. Н. Королева, Автореф. канд. дис., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1967.
299. Э. Лукевиц, Е. А. Пестунович, В. А. Пестунович, Э. Э. Лиепиньш, М. Г. Воронков, Ж. общей химии, **41**, 1585 (1971).
300. Б. А. Соколов, А. Н. Гришко, К. Ф. Лаврова, Г. И. Каган, Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 153.
301. А. Н. Гришко, Автореф. канд. дис., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1966.
302. *M. C. Misolf, J. L. Speier*, *J. Org. Chem.*, **29**, 2519 (1964).
303. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Е. Д. Лубуж, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 650.
304. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 123.
305. З. В. Белякова, Т. М. Якушева, С. А., Голубцов, Ж. общей химии, **34**, 1480 (1964).
306. *M. Capka, P. Svoboda, V. Bařant, V. Chvalovsky*, *Chem. Prům.*, **21**, 324 (1971).
307. *M. Kumada, K. Naka, Y. Yamamoto*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 871 (1964).
308. *L. D. Nasiak*, *Diss. Abstr.*, **27B**, 1820 (1966).
309. *L. D. Nasiak, H. W. Post*, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 91 (1970).
310. В. О. Рейхсфельд, Автореф. докт. дис., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1967.
311. Л. А. Григорьева, Автореф. канд. дис., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1965.
312. В. Б. Пухнарович, С. П. Суцинская, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Ж. общей химии, **43**, 1283 (1973).
313. В. О. Рейхсфельд, В. Б. Пухнарович, С. П. Суцинская, А. М. Евдокимов, Там же, **42**, 163 (1972).
314. М. Ф. Шостаковский, С. П. Суцинская, В. Б. Пухнарович, А. И. Борисова, А. Х. Филиппова, В. Г. Сахаровский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2599.

315. E. Frainnet, A. Bazouin, R. Calas, *Compt. rend.*, 257, 1304 (1963).
316. J. P. Llonch, E. Frainnet, Там же, 276C, 1803 (1973).
317. I. Ojima, S. Inaba, Y. Nagai, *Tetrahedron Letters*, 1973, 4363.
318. Франц. пат. 1481448 (1967); С. А., 68, 12860 (1968).
319. Пат. США 3466270 (1969); *Offic. Gaz.*, 866, 582 (1969).
320. N. C. Cook, I. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3283 (1965).
321. N. C. Cook, I. E. Lyons, Там же, 88, 3396 (1966).
322. K. H. Linke, H. J. Göhhausen, *Chem. Ber.*, 106, 3438 (1973).
323. A. C. Delany, R. N. Haszeldine, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. (C)*, 1968, 2537.
324. А. А. Кирпичникова, В. Г. Носков, М. А. Сокальский, М. А. Эншлин, *Ж. общей химии*, 43, 1862 (1973).
325. Пат. США 3354193 (1967); С. А., 68, 22053 (1968).
326. J. Green, *AD* 616649 (1965); С. А., 67, 22641 (1967).
327. А. С. Шапатын, С. А. Голубцов, А. А. Соловьев, А. Ф. Жигач, В. Н. Сирятская, *Пласт. массы*, 1965, № 12, 19.
328. А. С. Шапатын, С. А. Голубцов, А. А. Соловьев, А. Ф. Жигач, В. Н. Сирятская, *Авт. свид. СССР № 166338* (1964); *Бюлл. изобр.*, 1964, № 22, 20.
329. А. С. Шапатын, С. А. Голубцов, А. Ф. Жигач, В. Н. Сирятская, *Кремнийорганические соединения*, Тр. совещ. НИИТЭХИМ, т. 1, 1968, стр. 68.
330. Р. Маркина, А. С. Шапатын, С. А. Голубцов, Л. Д. Пригожина, А. Ф. Жигач, В. Н. Сирятская, IV Конф. по химии и применению кремнийорг. соед., Тбилиси, 1968, стр. 13.
331. Пат. США 3355478 (1967); С. А., 68, 22504 (1968).
332. Пат. США 3431234 (1969); С. А., 70, 88455 (1969).
333. N. N. Schwartz, E. O'Brien, S. Karlan, M. M. Fein, *Inorg. Chem.*, 4, 661 (1965).
334. К. П. Гриневич, А. Ф. Жигач, И. Г. Сариивили, В. Н. Сирятская, М. В. Соболевский, А. А. Петрова, IV Конф. по химии и примен. кремнийорг. соед., Тбилиси, 1968, стр. 94.
335. К. П. Гриневич, А. Ф. Жигач, И. Г. Сариивили, М. В. Соболевский, *Кремнийорганические соединения*, Тр. совещ. НИИТЭХИМ, М., т. 4, 1966, стр. 77.
336. Пат. США 3440260 (1969); С. А., 71, 4098 (1969).
337. N. Mayes, J. Green, M. S. Cohen, *J. Polym. Sci.*, 1A, 365 (1967).
338. М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, К. П. Гриневич, И. Г. Сариивили, В. Н. Сирятская, Е. М. Козырева, *Пласт. массы*, 1966, № 1, 21.
339. Э. Лукевиц, М. Г. Воронков, *Химия гетероцикл. соед.*, 1965, 490.
340. Э. Лукевиц, Автореф. канд. дис., ИОС АН ЛатвССР, Рига, 1965.
341. Англ. пат. 1011578 (1965); С. А., 64, 9765 (1966).
342. Франц. пат. 1397043 (1965); С. А., 63, 8563 (1965).
343. Франц. пат. 1397044 (1965); С. А., 63, 13316 (1965).
344. J. Lehmann, H. Schäfer, *Carbohydr. Res.*, 16, 225 (1971).
345. J. Lehmann, H. Schäfer, *Chem. Ber.*, 105, 969 (1972).
346. И. Н. Азербайев, К. Калитов, К. Б. Ержанов, В. С. Базалицкая, *Авт. свид. СССР № 296752* (1969); *Бюлл. изобр.*, 1971, № 9, 78.
347. И. Н. Азербайев, К. Калитов, К. Б. Ержанов, *Химия ацетиленов и технология карбида кальция*, Изд-во «Казахстан», Алма-Ата, 1972, стр. 35.
348. К. Калитов, Автореф. канд. дис., ИХН КазССР, Алма-Ата, 1972.
349. А. А. Джафаров, Автореф. канд. дис., ИНХП АН АзербССР, Баку, 1969.
350. А. М. Кулиев, А. А. Джафаров, Ф. Н. Мамедов, *Авт. свид. СССР № 196835* (1967); *Бюлл. изобр.*, 1967, № 12, 35.
351. А. М. Кулиев, А. А. Джафаров, Ф. Н. Мамедов, *Азерб. хим. ж.*, 1968, № 6, 84.
352. С. И. Садых-Заде, Р. А. Султанов, Ф. А. Гасанова, Там же, 1967, № 6, 91.
353. Англ. пат. 1154693 (1967); С. А., 68, 13167 (1968).
354. Пат. США 3483241 (1969); С. А., 72, 32010 (1970).
355. Бельг. пат. 628951 (1963); С. А., 60, 16103 (1964).
356. S. E. Alexander, R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2285.
357. Заявка ФРГ 2055787 (1971); С. А., 75, 77517 (1971).
358. Пат. США 3775386 (1973); С. А., 80, 122130 (1974).
359. Пат. США 3778430 (1973); С. А., 80, 60026 (1974).
360. Англ. пат. 1321616 (1973); С. А., 79, 105741 (1973).
361. E. Frainnet, J. Causse, *Bull. Soc. chim. France*, 1968, 3034.
362. В. Д. Шелудяков, В. П. Козюков, Е. А. Рыбаков, В. Ф. Миронов, *Ж. общей химии*, 37, 2141 (1967).
363. L. H. Sommer, *Pure Appl. Chem.*, 19, 525 (1969).
364. L. H. Sommer, J. E. Lyons, H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 7051 (1969).
365. Е. Г. Казан, *Ж. общей химии*, 37, 1962 (1967).
366. М. Г. Воронков, В. Б. Пухаревич, С. П. Сущинская, Л. И. Копылова, Б. А. Трофимов, Там же, 41, 2102 (1971).
367. В. Б. Пухаревич, Б. А. Трофимов, Л. И. Копылова, М. Г. Воронков, Там же, 43, 2691 (1973).

368. H. M. Bank, J. C. Saam, J. L. Speier, J. Org. Chem., 29, 792 (1964).
369. M. R. Stober, M. C. Musolf, J. L. Speier, Там же, 30, 1651 (1965).
370. E. Frainnet, Bull. Soc. chim. France, 1963, 792.
371. R. Tanaka, J. Iyoda, I. Shiihara, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 71, 923 (1968).
372. H. G. Kuivila, C. R. Warner, J. Org. Chem., 29, 2845 (1964).
373. W. R. Cullen, G. E. Styan, J. Organomet. Chem., 6, 633 (1966).
374. З. В. Белякова, М. Г. Померанцева, С. А. Голубцов, Ж. общей химии, 35, 1048 (1965).
375. З. В. Белякова, М. Г. Померанцева, З. В. Беликова, Там же, 44, 2439 (1974).
376. T. A. Barry, F. A. Davis, P. J. Chiesa, J. Org. Chem., 38, 838 (1973).
377. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Тартаковская, А. И. Анпилогова, В. В. Непомнина, К. С. Пущева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1118.
378. Г. В. Дмитриева, Автореф. канд. дис., Иркутский ГУ, Иркутск, 1971.
379. М. Ф. Шостаковский, Б. А. Соколов, Г. В. Дмитриева, Г. М. Алексеева, Ж. общей химии, 33, 3778 (1963).
380. М. Ф. Шостаковский, Б. А. Соколов, Г. В. Дмитриева, Г. М. Алексеева, Там же, 34, 2839 (1964).
381. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, А. А. Богданова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1405.
382. М. Г. Померанцева, З. В. Белякова, С. А. Голубцов, Л. А. Ефремова, Ж. общей химии, 40, 1089 (1970).
383. М. Г. Померанцева, З. В. Белякова, С. А. Голубцов, В. И. Зубков, А. А. Айнштейн, Г. Г. Баранова, Там же, 42, 862 (1972).
384. З. В. Белякова, М. Г. Померанцева, С. А. Голубцов, Там же, 44, 1780 (1974).
385. З. В. Белякова, В. Н. Бочкарев, С. А. Голубцов, З. В. Беликова, М. С. Ямова, А. А. Айнштейн, Г. Г. Баранова, Л. А. Ефремова, К. К. Попков, Там же, 42, 858 (1972).
386. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Л. А. Лейтес, Б. Д. Лаврухин, А. М. Евдокимов, Высокомол. соед., 16Б, 330 (1974).
387. К. И. Кобраков, Т. И. Чернышева, Л. И. Карташева, Н. С. Наметкин, ДАН СССР, 202, 343 (1972).
388. З. В. Белякова, З. В. Беликова, М. С. Ямова, Ж. общей химии, 41, 1077 (1971).
389. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, Там же, 41, 1077 (1971).
390. М. Г. Воронков, Н. А. Кейко, Т. А. Кузнецова, В. А. Пестунович, Л. Г. Степанова, В. В. Кейко, Е. О. Цетлина, Там же, 44, 1930 (1974).
391. C. G. Pitt, K. R. Skillern, J. Organomet. Chem., 7, 525 (1967).
392. B. Suryanarayana, W. Pease, K. G. Mauphan, Там же, 55, 65 (1973).
393. K. Yamamoto, M. Kumada, I. Nakajima, K. Maeda, N. Itaki, Там же, 13, 329 (1968).
394. В. Л. Козликов, Автореф. канд. дис., М., 1971.
395. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, Ж. общей химии, 39, 966 (1969).
396. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, В. П. Козюков, Н. С. Федотов, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, Там же, 41, 2470 (1971).
397. Н. С. Федотов, И. А. Лукьянова, И. Г. Рыбалка, В. Ф. Миронов, Там же, 39, 817 (1969).
398. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, Химия гетероцикл. соед., 1972, 748.
399. В. Ф. Миронов, В. Л. Козликов, Н. С. Федотов, Г. Д. Хатунцев, В. Д. Шелудяков, Ж. общей химии, 42, 1365 (1972).
400. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, В. Л. Козликов, Химия гетероцикл. соед., 1969, 221.
401. E. Frainnet, V. Martel-Siegfried, E. Brousse, J. Dédier, J. Organomet. Chem., 85, 297 (1975).
402. R. Bourhis, E. Frainnet, Там же, 86, 205 (1975).
403. E. Frainnet, R. Bourhis, Там же, 93, 309 (1975).
404. E. Frainnet, R. Bourhis, F. Simonin, F. Moulines, Там же, 105, 17 (1976).
405. J. Rejthor, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 3680 (1975).
406. I. Ojima, M. Kumagai, Y. Nagai, J. Organomet. Chem., 111, 43 (1976).
407. J. Rejthor, J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 3190 (1975).
408. J. Langová, J. Hetflejš, Там же, 40, 420 (1975).
409. J. Langová, J. Hetflejš, Там же, 40, 432 (1975).
410. M. Šarfa, J. Hetflejš, Там же, 40, 2073 (1975).
411. M. Šarfa, J. Hetflejš, Там же, 40, 3020 (1975).
412. M. Šarfa, J. Hetflejš, Там же, 40, 3186 (1975).
413. M. Šarfa, J. Hetflejš, Там же, 41, 1024 (1976).
414. К. А. Андрианов, И. Соучек, Л. М. Хананашвили, Л. Амбриш, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 606.
415. И. Соучек, К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. М. Мясина, ДАН СССР, 222, 128 (1975).
416. В. Б. Пухнаревич, Л. И. Копылова, Б. А. Трофимов, М. Г. Воронков, Ж. общей химии, 45, 89 (1975).

417. М. Г. Воронков, С. В. Кирпиченко, В. В. Кейко, Л. В. Шерстянникова, В. А. Пестунович, Е. О. Цетлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 390.
418. В. Б. Пухнаревич, Л. И. Копылова, Б. А. Трофимов, М. Г. Воронков, Ж. общей химии, 45, 2638 (1975).
419. Л. И. Копылова, Канд. дис., Иркутский ИОХ СО АН СССР, Иркутск, 1975.
420. М. Г. Воронков, В. Б. Пухнаревич, Л. И. Копылова, В. А. Пестунович, Е. О. Цетлина, Б. А. Трофимов, Й. Пола, В. Хваловский, ДАН СССР, 227, 91 (1976).
421. М. Г. Воронков, Т. Д. Бартон, С. В. Кирпиченко, В. В. Кейко, В. А. Пестунович, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 710.
422. R. J.-P. Corriu, C. Guerin, J. Masse, Chem. Commun., 1975, 75.
423. R. J.-P. Corriu, J. J. E. Moreau, J. Organomet. Chem., 85, 19 (1975).
424. R. J.-P. Corriu, J. J. E. Moreau, Там же, 91, C27 (1975).
425. R. Glaser, Tetrahedron Letters, 1975, 2127.
426. H. B. Kagan, Pure Appl. Chem., 43, 401 (1975).
427. I. Ojima, Y. Nagai, Chem. Letters, 1975, 191.
428. I. Ojima, T. Kogure, Y. Nagai, Там же, 1975, 985.

Институт органического синтеза
АН ЛатССР, Рига
